

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4146823号
(P4146823)

(45) 発行日 平成20年9月10日(2008. 9. 10)

(24) 登録日 平成20年6月27日(2008. 6. 27)

(51) Int. Cl.

F I

H01B 1/22 (2006.01)
CO8F 216/38 (2006.01)
CO8L 29/14 (2006.01)
CO8K 3/00 (2006.01)
CO8K 5/00 (2006.01)

H01B 1/22 A
CO8F 216/38
CO8L 29/14
CO8K 3/00
CO8K 5/00

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2004-190354 (P2004-190354)
(22) 出願日 平成16年6月28日(2004. 6. 28)
(65) 公開番号 特開2005-298792 (P2005-298792A)
(43) 公開日 平成17年10月27日(2005. 10. 27)
審査請求日 平成19年1月24日(2007. 1. 24)
(31) 優先権主張番号 特願2003-183187 (P2003-183187)
(32) 優先日 平成15年6月26日(2003. 6. 26)
(33) 優先権主張国 日本国(JP)
(31) 優先権主張番号 特願2004-79083 (P2004-79083)
(32) 優先日 平成16年3月18日(2004. 3. 18)
(33) 優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000002174
積水化学工業株式会社
大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(74) 代理人 100086586
弁理士 安富 康男
(74) 代理人 100119529
弁理士 諸田 勝保
(72) 発明者 高橋 英之
大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
工業株式会社内
(72) 発明者 伊井 大三
大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
工業株式会社内

最終頁に続く

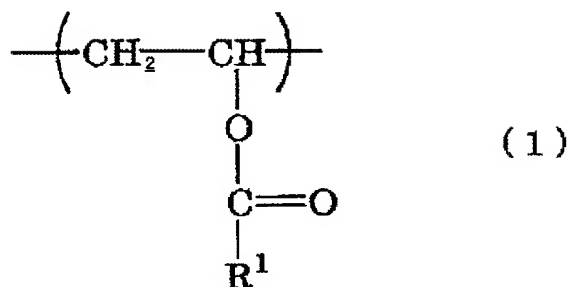
(54) 【発明の名称】 導電ペースト用バインダー樹脂及び導電ペースト

(57) 【特許請求の範囲】

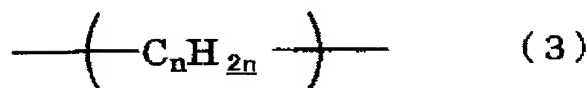
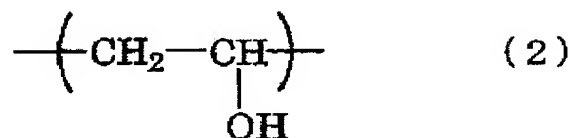
【請求項1】

下記一般式(1)、(2)、(3)及び(4)で表される構造単位からなる変性ポリビニルアセタール樹脂を含有することを特徴とする導電ペースト。

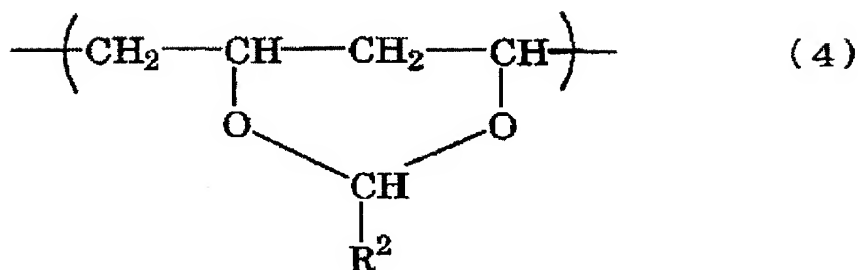
【化1】



10



20



30

式中、 R^1 は、炭素数1～20の直鎖又は枝分かれ状のアルキル基を表し、 R^2 は、水素、炭素数1～20の直鎖、枝分かれ状若しくは環状のアルキル基又はアリール基を表す。また、 n は1～8の整数を表す。更に、変性ポリビニルアセタール樹脂中、一般式(3)で表される構造単位の含有量は1～20モル%、一般式(4)で表される構造単位の含有量は30～78モル%である。

40

【請求項2】

導電ペースト用バインダー樹脂1～10重量%、導電性成分を含む無機固形分30～70重量%、及び、分散剤0.05～5重量%を含有し、他の全量が溶剤成分であることを特徴とする請求項1記載の導電ペースト。

【請求項3】

分散剤は、脂肪酸、脂肪族アミン、アルカノールアミド又はリン酸エステルであることを特徴とする請求項2記載の導電ペースト。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、セラミックグリーンシートとの接着性に優れデラミネーションを発生せず、熱分解性に優れ、しかもスクリーン印刷性にも優れる導電ペーストを得ることができる導電ペースト用バインダー樹脂及び導電ペーストに関する

【背景技術】

【0002】

積層型の電子部品、例えば、積層セラミックコンデンサは、一般に次のような工程を経て製造される。

まず、ポリビニルブチラル樹脂やポリ（メタ）アクリル酸エステル系樹脂等のバインダー樹脂を有機溶剤に溶解した溶液に可塑剤、分散剤等を添加した後、セラミック原料粉末を加え、ボールミル等により均一に混合し、脱泡後に一定粘度を有するセラミックスラリー組成物を得る。得られたスラリー組成物をドクターブレード、リバースロールコーター等を用いて、離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルム又はSUSプレート等の支持体面に流延成形する。これを加熱等により溶剤等の揮発分を溜去させた後、支持体から剥離してセラミックグリーンシートを得る。

【0003】

次いで、得られたセラミックグリーンシート上に内部電極となる導電ペーストをスクリーン印刷等により塗布したものを交互に複数枚積み重ね、加熱圧着して積層体を得、この積層体中に含まれるバインダー成分等を熱分解して除去する処理、いわゆる脱脂処理を行った後、焼成して得られるセラミック焼成物の端面に外部電極を焼結する工程を経て積層セラミックコンデンサが得られる。

【0004】

このとき、内部電極を形成するのに用いる導電ペーストとしては、通常、主に電極を構成するパラジウムやニッケル等の金属材料と塗布するセラミックグリーンシート表面に適合する α -テルピネオール等の有機溶剤と、エチルセルロース等のバインダー樹脂とで構成される（例えば、特許文献1及び特許文献2）。

しかし、近年積層セラミックコンデンサには更なる高容量化が求められており、より一層の多層化、薄膜化が検討されている。このように極めて薄膜化が進んだ積層セラミックコンデンサを、従来のエチルセルロースをバインダー樹脂とした導電ペーストを用いて製造した場合、ポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂として用いたセラミックグリーンシートとの接着性が劣るため、いわゆるデラミネーションと呼ばれる層間剥離が発生しやすく、また、エチルセルロース自体の熱分解性が劣るため、上記積層体を脱脂処理した場合、焼成後にカーボン成分が残留し、電気特性を損なうといった問題点があった。

【0005】

これに対して、セラミックグリーンシートのバインダー樹脂であるポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂として用いた導電ペーストを用いれば、このような層間剥離の問題を解決できると考えられる。しかしながら、ポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂とした導電ペーストでは、スクリーン印刷により導電ペーストを印刷しようとしても、糸引きや目詰まりといった問題を生じ、結果的に版離れが悪くなったり、厚み精度が落ちたりして、パターンを鮮明に描画できずに生産歩留まりを低下させるといった問題があった。

【0006】

【特許文献1】特公平3-35762号公報

【特許文献2】特公平4-49766号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記現状に鑑み、セラミックグリーンシートとの接着性に優れデラミネーションを発生せず、熱分解性に優れ、しかもスクリーン印刷性にも優れる導電ペーストを得ることができる導電ペースト用バインダー樹脂及び導電ペーストを提供することを目的とする。

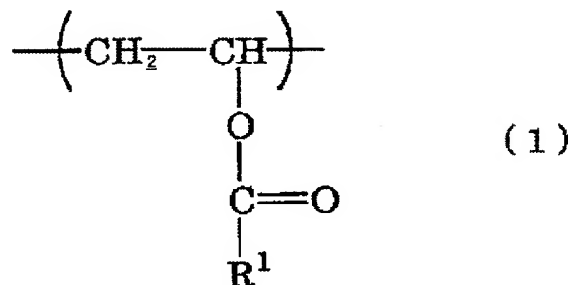
【課題を解決するための手段】

【0008】

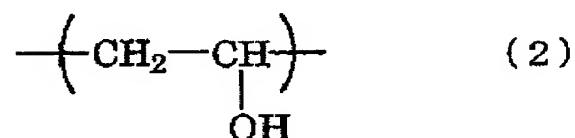
本発明は、下記一般式（１）、（２）、（３）及び（４）で表される構造単位からなる変性ポリビニルアセタール樹脂を含有する導電ペースト用バインダー樹脂である。

【0009】

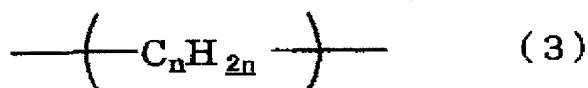
【化１】



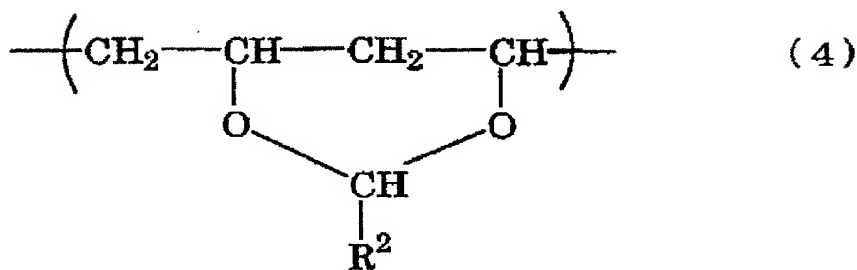
10



20



30



40

【0010】

上記変性ポリビニルアセタール樹脂は、一般式（１）で表されるビニルエステル単位、一般式（２）で表されるビニルアルコール単位、一般式（３）で表される α -オレフィン単位及び一般式（４）で表されるアセタール単位からなる。このような変性ポリビニルアセタール樹脂は、ポリビニルアセタールに類似の構成を有することにより、ポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂とするセラミックグリーンシートとの接着性に極めて優れる。また、各構成単位の比率や R^1 、 R^2 の選択、又は、 n の選択により、粘度、チキソトロピー性等の諸性質を調整することができ、スクリーン印刷性に優れた導電ペーストを得ることができる。

【0011】

50

上記変性ポリビニルアセタール樹脂において、一般式(3)で表される α -オレフィン単位の含有量は1~20モル%である。1モル%未満であると、得られるペーストの塗工性が劣り、また導電ペースト用バインダー樹脂の熱分解性が劣り、焼成したときに残渣が発生する。20モル%を超えると、変性ポリビニルアセタール樹脂の溶剤溶解性が劣り導電ペースト用バインダー樹脂として用いることができなかつたり、導電ペースト用バインダー樹脂の経時粘度安定性が悪化したりする。好ましくは1~10モル%、より好ましくは2~8モル%である。

【0012】

上記 α -オレフィン単位としては特に限定されず、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン等に由来する単位が挙げられる。なかでも、エチレンに由来するエチレン単位であることが好適である。

10

【0013】

上記変性ポリビニルアセタール樹脂において、一般式(3)で表される α -オレフィン単位が連続する場合、該連続する α -オレフィン単位の数の好ましい上限は10である。10を超えると、変性ポリビニルアセタール樹脂の溶剤溶解性が劣り導電ペースト用バインダー樹脂として用いることができないことがある。

【0014】

上記変性ポリビニルアセタール樹脂において、一般式(4)で表されるアセタール単位の含有量は30~78モル%である。30モル%未満であると、得られる変性ポリビニルアセタール樹脂が有機溶剤に不溶となり、ペースト作製に支障となる。78モル%を超えると、残存水酸基が少なくなつて得られる変性ポリビニルアセタール樹脂の強靱性が損なわれ、ペースト印刷時の塗膜強度が低下することがある。好ましくは55~78モル%である。

20

【0015】

上記変性ポリビニルアセタール樹脂において、一般式(4)で表されるアセタール単位が2以上連続している場合、隣り合うアセタール基がトランス位にある割合は30~70%であることが好ましい。30%未満であると、変性ポリビニルアセタール樹脂の溶剤溶解性が劣り導電ペースト用バインダー樹脂として用いることができないことがあり、70%を超えると、アセタール結合が解離しやすくなり、粘度の変化が大きくなる等、保存安定性が劣ることがある。

30

【0016】

上記変性ポリビニルアセタール樹脂において、一般式(2)で表されるビニルアルコール単位の含有量は20~30モル%であることが好ましい。20モル%未満であると、変性ポリビニルアセタール樹脂の溶剤溶解性が劣り導電ペースト用バインダー樹脂として用いることができないことがあり、30モル%を超えると、導電性成分を含む無機固形分等の分散性が劣ることがある。より好ましくは20~27モル%である。

【0017】

上記変性ポリビニルアセタール樹脂において、一般式(2)で表されるビニルアルコール単位が2以上連続している場合、隣り合う水酸基がトランス位にある割合が60%以上であることが好ましい。60%以上である場合には、分子内の水酸基間の相互作用に比べて、分子間の水酸基間の相互作用が大きくなり、導電性成分を含む無機固形分等との親和性が向上して、これらの分散性が向上する。より好ましくは70%以上である。

40

【0018】

上記変性ポリビニルアセタール樹脂において、一般式(1)で表されるビニルエステル単位の含有量としては特に限定されない。

【0019】

上記変性ポリビニルアセタール樹脂は、更に、アクリル酸、メタクリル酸、(無水)フタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸、アクリロニトリルメタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、トリメチル-(3-アクリルアミド-3-ジメチ

50

ルプロピル)ーアンモニウムクロリド、アクリルアミドー2ーメチルプロパンスルホン酸、及びそのナトリウム塩、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、Nービニルピロリドン、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム等のエチレン性不飽和単量体に由来する成分を含有してもよい。これらのエチレン性不飽和単量体に由来する成分を含有することにより、上記変性ポリビニルアセタール樹脂に経時粘度安定性等を付与することができる。ただし、これらのエチレン性不飽和単量体に由来する成分を含有する場合であっても、その含有量は2.0モル%未満であることが好ましい。

【0020】

上記変性ポリビニルアセタール樹脂の重合度としては特に限定はされないが、300～2400であることが好ましい。300未満であると、スクリーン印刷して得られた塗膜の強度が劣り、クラック等が入りやすくなることがあり、2400を超えると、導電ペーストの粘度が高くなりすぎて、ハンドリング性が低下することがある。

【0021】

このような変性ポリビニルアセタール樹脂は、 α ーオレフィン単位の含有量が1～20モル%、ケン化度が80モル%以上である変性ポリビニルアルコールをアセタール化することにより製造することができる。

上記変性ポリビニルアルコールは、ビニルエステルと α ーオレフィンとを共重合した共重合体をケン化することにより得ることができる。この場合に用いるビニルエステルとしては、例えば、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル等が挙げられ、なかでも経済的な観点から酢酸ビニルが好適である。また、上記エチレン性不飽和単量体に由来する成分を含有する変性ポリビニルアセタールを得る場合には、更にエチレン性不飽和単量体を共重合させる。また、チオール酢酸、メルカプトプロピオン酸等のチオール化合物の存在下で、酢酸ビニル等のビニルエステル系単量体と α ーオレフィンを共重合し、それをケン化することによって得られる末端変性ポリビニルアルコールも用いることができる。

【0022】

上記変性ポリビニルアルコールのケン化度の下限は80モル%である。80モル%未満であると、変性ポリビニルアルコールの水への溶解性が悪くなるためアセタール化反応が困難になり、また、水酸基量が少ないとアセタール化反応自体が困難となる。

【0023】

上記変性ポリビニルアルコールを用いる場合、 α ーオレフィン含有量が1～20モル%の範囲の変性ポリビニルアルコールを使用することが必要であるが、 α ーオレフィン含有量が1～20モル%の範囲であれば、上記変性ポリビニルアルコールを単独で使用してもよく、最終的に得られた変性ポリビニルアセタール樹脂の α ーオレフィン含有量が1～20モル%となるならば、変性ポリビニルアルコールと未変性ポリビニルアルコールを混合して用いてもよい。また、ケン化度においては、アセタール化する際の変性ポリビニルアルコールのケン化度が80モル%以上であれば、それを該変性ポリビニルアルコール単独、又は、ケン化度80モル%以上の変性ポリビニルアルコールとケン化度80モル%未満の変性ポリビニルアルコールを混合して、全体としてケン化度を80モル%以上に調整してから用いてもよい。

【0024】

上記変性ポリビニルアセタール樹脂は、上記変性ポリビニルアルコールをアセタール化することにより製造することができる。アセタール化の方法としては特に限定されず、従来公知の方法を用いることができ、例えば、塩酸等の酸触媒の存在下で上記変性ポリビニルアルコールの水溶液に各種アルデヒドを添加する方法等が挙げられる。

【0025】

上記アセタール化に用いるアルデヒドとしては特に限定されず、例えばホルムアルデヒド(パラホルムアルデヒドを含む)、アセトアルデヒド(パラアセトアルデヒドを含む)、

10

20

30

40

50

プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、アミルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ヘプチルアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、シクロヘキシルアルデヒド、フルフラール、グリオキザール、グルタルアルデヒド、ベンズアルデヒド、2-メチルベンズアルデヒド、3-メチルベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 β -フェニルプロピオンアルデヒド等が挙げられる。なかでも、アセトアルデヒド又はブチルアルデヒドが、生産性と特性バランス等の点で好適である。これらのアルデヒドは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0026】

上記アセタール化のアセタール化度は、単独アルデヒド、混合アルデヒドのいずれを用いる場合でも、全アセタール化度で30～78モル%の範囲が好ましい。全アセタール化度が30モル%未満では樹脂が水溶性となり、有機溶剤に不溶となり、ペースト作製に支障となる。全アセタール化度が78モル%を超えると、残存水酸基が少なくなって変性ポリビニルアセタール樹脂の強靱性が損なわれ、ペースト印刷時の塗膜強度が低下することがある。

なお、本明細書において、アセタール化度の計算方法としては、変性ポリビニルアセタール樹脂のアセタール基が2個の水酸基からアセタール化されて形成されていることから、アセタール化された2個の水酸基を数える方法を採用してアセタール化度のモル%を計算する。

【0027】

本発明の導電ペースト用バインダー樹脂は、上記変性ポリビニルアセタール樹脂単独からなるものであってもよく、アクリル系樹脂、セルロース系樹脂、ポリビニルアセタール樹脂等の通常バインダー樹脂として用いられる樹脂との混合樹脂であってもよい。この場合、上記変性ポリビニルアセタール樹脂の含有量の好ましい下限は30重量%である。

【0028】

本発明の導電ペースト用バインダー樹脂は、アルカリ金属の含有量が500ppm以下であることが好ましい。500ppmを超えると、導電ペーストとしたときに、電気特性が悪化することがある。より好ましくは200ppm以下である。

なお、アルカリ金属の含有量は原子吸光法により測定することができる。

【0029】

本発明の導電ペースト用バインダー樹脂は、ハロゲンの含有量が500ppm以下であることが好ましい。500ppmを超えると、導電ペーストとしたときに、電気特性が悪化することがある。より好ましくは200ppm以下である。

なお、ハロゲンの含有量はイオンクロマトグラフィー法により測定することができる。

【0030】

本発明の導電ペースト用バインダー樹脂を含有する導電ペーストもまた、本発明の1つである。

本発明の導電ペーストは、上記変性ポリビニルアセタール樹脂の他に、導電性成分を含む無機固形分、分散剤及び溶剤成分を含有する。分散剤を含有することにより、導電性成分を含む無機固形分の分散性が良くなり、導電ペースト中での充填密度が高くなるため、焼結時の体積変化が小さくなり、デラミネーションやクラックの発生が生じにくくなる。

上記無機固形分としては十分な導電性を示すものであれば特に限定されず、例えば、ニッケル、パラジウム、白金、金、銀、銅やこれらの合金等からなる微粒子等が挙げられる。これらの無機固形分は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0031】

上記分散剤としては特に限定されないが、例えば、脂肪酸、脂肪族アミン、アルカノールアミド、リン酸エステルが好適である。

上記脂肪酸としては特に限定されず、例えば、ベヘニン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、カプリン酸、カプリル酸、ヤシ脂肪酸等の飽和脂肪酸；オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ソルビン酸、牛脂脂肪酸、ヒマシ硬化脂肪酸等の不

10

20

30

40

50

飽和脂肪酸等が挙げられる。なかでも、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸等が好適である。

上記脂肪族アミンとしては特に限定されず、例えば、ラウリルアミン、ミリスチルアミン、セチルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、アルキル（ヤシ）アミン、アルキル（硬化牛脂）アミン、アルキル（牛脂）アミン、アルキル（大豆）アミン等が挙げられる。

上記アルカノールアミドとしては特に限定されず、例えば、ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド、牛脂脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド等が挙げられる。

上記リン酸エステルとしては特に限定されず、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルリン酸エステルが挙げられる。

10

【0032】

上記有機溶剤としては、上記バインダー樹脂を溶解できるものであれば特に限定されず、例えば、 α -テルピネオール、ブチルカルビトール等のカルビトール類；ブチルセロソルブ等のセロソルブ類；ターピネオールアセタート等が挙げられる。

【0033】

本発明の導電ペーストは、本発明の効果を損なわない範囲で、可塑剤、潤滑剤、分散剤、帯電防止剤等の従来公知の添加剤を含有してもよい。

20

【0034】

本発明の導電ペーストにおける各成分の配合量としては特に限定されないが、本発明の導電ペースト用バインダー樹脂1～10重量%、導電性成分を含む無機固形分30～70重量%、及び、分散剤0.05～5重量%を含有し、他の全量が溶剤成分であることが好ましい。

上記導電ペースト用バインダー樹脂の含有量が1重量%未満であると、得られる導電ペーストの成膜性能が劣ることがあり、10重量%を超えると、脱脂・焼成後にカーボン成分が残留しやすくなる。

上記無機固形分の含有量が30重量%未満であると、導電成分が少なく有機成分が多いことから、焼成後の収縮率変化が大きく、またカーボン成分が残留しやすくなる。70重量%を超えると、導電ペーストの粘度が高くなりすぎて、塗工、印刷ができないことがある。

30

上記分散剤の含有量が0.05重量%未満であると、分散性効果が得られないことがあり、5重量%を超えると、分散性がかえって悪化することがある。より好ましい下限は0.1重量%、より好ましい上限は3重量%である。

【発明の効果】

【0035】

本発明によれば、セラミックグリーンシートとの接着性に優れデラミネーションを発生せず、熱分解性に優れ、しかもスクリーン印刷性にも優れる導電ペーストを得ることができる導電ペースト用バインダー樹脂及び導電ペーストを提供できる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0036】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0037】

（実施例1）

重合度1700、エチレン含有量10mol%、ケン化度88mol%の変性ポリビニルアルコール193gを純水2900gに加え、90℃の温度で約2時間攪拌し溶解させた。この溶液を28℃に冷却し、これに濃度35重量%の塩酸20gとn-ブチルアルデヒド115gとを添加し、液温を20℃に下げてこの温度を保持してアセタール化反応を行い、反応生成物を析出させた。その後、液温を30℃、5時間保持して反応を完了させ、

50

常法により中和、水洗及び乾燥を経て、変性ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。得られた変性ポリビニルアセタール樹脂をDMSO-d₆（ジメチルスルホキシド）に溶解し、¹³C-NMR（核磁気共鳴スペクトル）を用いてブチラール化度を測定したところ、ブチラール化度は55モル%で、水酸基量は23モル%であった。

【0038】

無機固形分としてニッケル微粒子（三井金属社製、「2020SS」）100重量部に対して、得られた変性ポリビニルアセタール樹脂7重量と α -テルピネオール60重量部とを加え、三本ロールで混練して導電ペーストを得た。

【0039】

（実施例2）

重合度1000、エチレン含有量10mol%、ケン化度88mol%の変性ポリビニルアルコールを用いた以外は実施例1と同様の方法により変性ポリビニルアセタールを得た。

得られた変性ポリビニルアセタールのブチラール化度は56モル%で、水酸基量は22モル%であった。

得られた変性ポリビニルアセタールを用いた以外は実施例1と同様の方法により導電ペーストを作製した。

【0040】

（実施例3）

重合度800、エチレン含有量10mol%、ケン化度88mol%の変性ポリビニルアルコールを用いた以外は実施例1と同様の方法により変性ポリビニルアセタールを得た。

得られた変性ポリビニルアセタールのブチラール化度は51モル%で、水酸基量27モル%であった。

得られた変性ポリビニルアセタールと、市販のポリビニルブチラール樹脂（積水化学工業社製、エスレックB「BM-S」）とを重量比6：4で混合した混合樹脂をバインダー樹脂として用いた以外は実施例1と同様の方法により導電ペーストを作製した。

【0041】

（実施例4）

重合度600、エチレン含有量5mol%、ケン化度93mol%の変性ポリビニルアルコールを用い、アセタール化させるアルデヒドとしてn-ブチルアルデヒドとアセトアルデヒド混合物（重量比で2：1）を用いた以外は実施例1と同様の方法により変性ポリビニルアセタールを得た。得られた変性ポリビニルアセタールのアセタール化度は63モル%で、水酸基量は25モル%であった。

得られた変性ポリビニルアセタールを用いた以外は実施例1と同様の方法により導電ペーストを作製した。

【0042】

（実施例5）

無機固形分としてニッケル微粒子（三井金属社製、「2020SS」）30重量部に対して、実施例1で得られた変性ポリビニルアセタール樹脂10重量、分散剤としてオレイン酸0.05重量部及び α -テルピネオール59.95重量部とを加え、三本ロールで混練して導電ペーストを得た。

【0043】

（実施例6）

無機固形分としてニッケル微粒子（三井金属社製、「2020SS」）70重量部に対して、実施例1で得られた変性ポリビニルアセタール樹脂1重量、分散剤としてラウリルアミン5重量部及び α -テルピネオール24重量部とを加え、三本ロールで混練して導電ペーストを得た。

【0044】

（実施例7）

無機固形分としてニッケル微粒子（三井金属社製、「2020SS」）50重量部に対し

10

20

30

40

50

て、実施例1で得られた変性ポリビニルアセタール樹脂5重量、分散剤としてラウリン酸ジエタノールアミド5重量部及び α -テルピネオール40重量部とを加え、三本ロールで混練して導電ペーストを得た。

【0045】

(実施例8)

無機固形分としてニッケル微粒子(三井金属社製、「2020SS」)50重量部に対して、実施例1で得られた変性ポリビニルアセタール樹脂5重量、分散剤としてポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸(日光ケミカルズ社製、NKKOL TDP-2)1重量部及び α -テルピネオール44重量部とを加え、三本ロールで混練して導電ペーストを得た。

10

【0046】

(比較例1)

バインダー樹脂として、エチルセルロース(ダウ社製、「STD型」)を用いた以外は実施例1と同様の方法により導電ペーストを作製した。

【0047】

(比較例2)

バインダー樹脂として、エチレン変性していないポリビニルブチラール樹脂(積水化学工業製、エスレックB「BM-S」)を用いた以外は実施例1と同様の方法により導電ペーストを作製した。

【0048】

(比較例3)

バインダー樹脂として、アクリル樹脂(ローム&ハース社製、「B-66」)を用いた以外は実施例1と同様の方法により導電ペーストを作製した。

20

【0049】

(評価)

実施例1~8及び比較例1~3で作製したバインダー樹脂及び導電ペーストについて以下の方法により評価を行った。

結果を表1に示した。

【0050】

(1) バインダー樹脂の熱分解性の評価

30

バインダー樹脂10mgを窒素雰囲気中で、昇温速度10℃/分で、常温から700℃まで加熱し、生成した熱分解残渣量を測定した。

【0051】

(2) セラミックグリーンシート積層体の熱分解性及びデラミネーション発生の評価

ポリビニルブチラール樹脂(積水化学工業製、エスレックB「BM-S」、重合度800)10重量部を、トルエン30重量部とエタノール15重量部との混合溶剤に加え、攪拌溶解し、更に、可塑剤としてジブチルフタレート3重量部を加え、攪拌溶解した。得られた樹脂溶液に、セラミック粉末としてチタン酸バリウム(堺化学工業製「BT-01(平均粒径0.3 μ m)」)100重量部を加え、ボールミルで48時間混合してセラミックスラリー組成物を得た。得られたスラリー組成物を、離型処理したポリエステルフィルム上に、乾燥後の厚みが約5 μ mになるように塗布し、常温で1時間風乾し、熱風乾燥機、80℃で3時間、続いて120℃で2時間乾燥させてセラミックグリーンシートを得た。

40

【0052】

セラミックグリーンシートを5cm角の大きさに切断し、これにスクリーン印刷用導電ペーストをスクリーン印刷したものを100枚積重ね、温度70℃、圧力150kg/cm²、10分間の熱圧着条件で圧着して、セラミックグリーンシート積層体を得た。

得られたセラミックグリーンシート積層体を窒素雰囲気中、昇温速度3℃/分で450℃まで昇温し、5時間保持後、更に昇温速度5℃/分で1350℃まで昇温し、10時間保持してセラミック焼結体を得た。得られたセラミック焼結体について目視にて観察し、以下の基準によりセラミックグリーンシート積層体の熱分解性を評価した。

50

○：均一に焼結されており、セラミックパウダー以外のものは認められない

△：シート内に黒色の点状のものが一部まれに確認される

×：シート内に黒色の点状のものがかなり多く確認される

【0053】

更に、この焼結体を常温まで冷却した後、半分に割り、ちょうど50層付近のシートの状態を電子顕微鏡で観察し、セラミック層と導電層とのデラミネーションの有無観察し、以下の基準により接着性を評価した。

○：デラミネーションなし

×：デラミネーションあり

【0054】

(3) スクリーン印刷性の評価

300メッシュのポリエステル版を用いて、20本/cmのラインパターンを連続して印刷したときに、印刷に不具合が発生したときの回数をカウントした。

【0055】

【表1】

	バインダー樹脂の 熱分解残渣量(%)	セラミックグリーンシート積層体		スクリーン印刷性
		熱分解性	接着性	
実施例1	0.05	○	○	>100
実施例2	0.08	○	○	>100
実施例3	0.10	○	○	>100
実施例4	0.05	○	○	>100
実施例5	0.12	○	○	>100
実施例6	0.03	○	○	>100
実施例7	0.05	○	○	>100
実施例8	0.05	○	○	>100
比較例1	3.40	△	×	>100
比較例2	2.50	×	○	<10
比較例3	0.00	○	×	>100

【産業上の利用可能性】

【0056】

本発明によれば、セラミックグリーンシートとの接着性に優れデラミネーションを発生せず、熱分解性に優れ、しかもスクリーン印刷性にも優れる導電ペーストを得ることができる導電ペースト用バインダー樹脂及び導電ペーストを提供できる。

フロントページの続き

- (72)発明者 一谷 基邦
滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業株式会社内
- (72)発明者 落谷 幸雄
滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業株式会社内
- (72)発明者 坂下 勝章
滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業株式会社内

審査官 川上 智昭

- (56)参考文献 特開2002-283699 (JP, A)
国際公開第03/028143 (WO, A1)
特開平04-139267 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F216/00-216/38, C08L29/00-26/14,
H01B1/00-1/22

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-298792 (JP Patent Number)
 (43)Date of publication of application : 27.10.2005 4146823

(51)Int.Cl. C08F216/38
 C08K 3/00
 C08K 5/00
 C08L 29/14
 H01B 1/22
 // H01G 4/12
 H01G 4/30

(21)Application number : 2004-190354 (71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD
 (22)Date of filing : 28.06.2004 (72)Inventor : TAKAHASHI HIDEYUKI
 II DAIZO
 ICHITANI MOTOKUNI
 OCHITANI YUKIO
 SAKASHITA KATSUAKI

(30)Priority

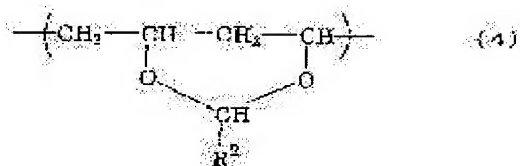
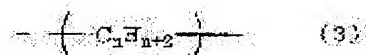
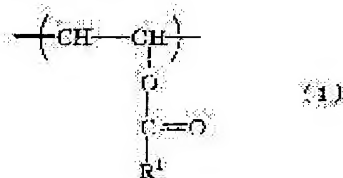
Priority number : 2003183187 Priority date : 26.06.2003 Priority country : JP
 2004079083 18.03.2004 JP

(54) BINDER RESIN FOR CONDUCTIVE PASTE, AND CONDUCTIVE PASTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a binder resin for a conductive paste having excellent adhesiveness to a ceramic green sheet, free from the generation of delamination trouble and exhibiting excellent thermal decomposition property and screen printability and provide a conductive paste.

SOLUTION: The binder resin for a conductive paste contains a modified polyvinyl acetal resin composed of structural units expressed by general formulas (1), (2), (3) and (4) shown in the figure. In the formulas, R¹ is a 1-20C straight or branched chain alkyl; R² is H or a 1-20C straight-chain, branched chain or cyclic alkyl or an aryl group; and n is an integer of 1-8. The content of the structure unit expressed by general formula (3) in the modified polyvinyl acetal resin is 1-20 mol% and the content of the structure unit expressed by general formula (4) is 30-78 mol%.



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

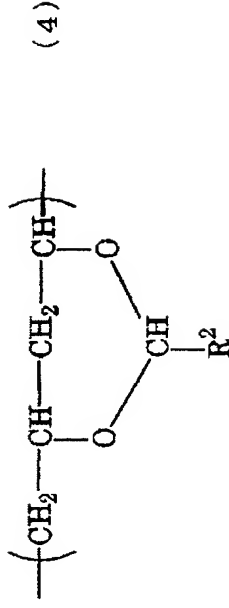
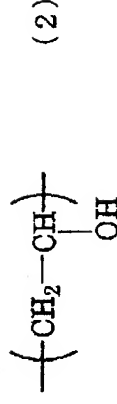
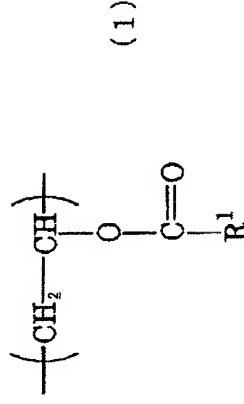
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

(57)[Claim(s)]

[Claim 1]

Conductive paste containing denaturation polyvinyl-acetal resin which consists of a structural unit expressed with a following general formula (1), (2), (3), and (4).
[Formula 1]



R¹ expresses the alkyl group of the straight chain of the carbon numbers 1-20, or the letter of branching among a formula, and R² expresses hydrogen, the straight chain of the carbon numbers 1-20, the letter of branching, an annular alkyl group, or an aryl group. n expresses the integer of 1-8. The content of the structural unit as which the content of the structural unit expressed with a general formula (3) is expressed in 1 - 20-mol % and a general formula (4) is 30 - 78-mol % among denaturation polyvinyl-acetal resin.
[Claim 2]

The conductive paste according to claim 1 characterized by the following.

1 to 10 % of the weight of binder resin for conductive paste, 30 to 70 % of the weight of inorganic solid content containing a conductive component, and 0.05 to 5 % of the weight of dispersing agents. Other whole quantity is solvent components.

[Claim 3]

The conductive paste according to claim 2, wherein a dispersing agent is fatty acid, fatty amine, alkanol amide, or phosphoric ester.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention]

[0001]

This invention relates to binder resin for conductive paste and conductive paste which can obtain conductive paste which is excellent in an adhesive property with a ceramic green sheet, does not generate delamination, but is excellent in pyrolysis nature, and is moreover excellent also in screen-stencil nature.

[Background of the Invention]

[0002]

Generally the electronic parts of a lamination type, for example, a laminated ceramic capacitor, are manufactured through the following processes.

Binder resin, such as polyvinyl butyral resin and poly(meta) acrylic ester system resin, in the solution which dissolved in the organic solvent First, a plasticizer. After adding a dispersing agent etc., the end of ceramic precursor powder is added and it mixes uniformly with a ball mill etc., and the ceramics slurry composition which has fixed viscosity after defoaming is obtained. Flow casting shaping is carried out in base material sides which carried out releasing treatment of the obtained slurry composition using a doctor blade, a reverse roll coater, etc., such as a polyethylene terephthalate film or a SUS plate. This is exfoliated from a base material, after making volatile matter content, such as a solvent, distill out with heating etc., and a ceramic green sheet is obtained.

[0003]

Subsequently, two or more things which applied conductive paste used as an internal electrode by screen-stencil etc. on the obtained ceramic green sheet are accumulated by turns. Heat crimping is carried out, a layered product is obtained, and after performing processing which carries out the pyrolysis of the binder component etc. which are contained in this layered product, and removes them, and what is called degreasing treatment, a laminated ceramic capacitor is obtained through the process of sintering exterior electrodes in the end face of the ceramic firing thing produced by calcinating.

[0004]

As conductive paste used for forming an internal electrode at this time, Usually, it comprises metallic materials which mainly constitute an electrode, such as palladium and nickel, organic solvents, such as alpha-terpineol which suits the ceramic green sheet surface to apply, and binder resin, such as ethyl cellulose (for example, the patent documents 1 and patent documents 2).

However, the laminated ceramic capacitor is asked for the further high capacity-ization in recent years, and much more multilayering and thin film-ization are considered. When the laminated ceramic capacitor which thin film-ization followed extremely in this way is manufactured using the conductive paste which used conventional ethyl cellulose as binder resin, Since an adhesive property with the ceramic green sheet using polyvinyl-acetal resin as binder resin is inferior. Since it was easy to generate interlaminar peeling called what is called delamination and the pyrolysis nature of ethyl cellulose itself was inferior, when degreasing treatment of the above-mentioned layered product was carried out, the carbon ingredient remained after calcination and there was a problem of spoiling an electrical property.

[0005]

On the other hand, if conductive paste using polyvinyl-acetal resin which is binder resin of a ceramic

green sheet as binder resin is used, it will be thought that the problem of such interlaminar peeling is solvable. However, by the conductive paste used as binder resin, polyvinyl-acetal resin. Even if it was going to print conductive paste by screen-stencil, the cobwebbing and the problem of blinding were produced, the aversion to a version worsened as a result, or thickness accuracy fell, and there was a problem of reducing a production yield without the ability to draw a pattern vividly.

[Patent documents 1] JP,3-35762.B

[Patent documents 2] JP,4-49766.B

[Description of the Invention]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

[0007]

An object of this invention is to provide binder resin for conductive paste and conductive paste which can obtain conductive paste which is excellent in an adhesive property with a ceramic green sheet, does not generate delamination, but is excellent in pyrolysis nature, and is moreover excellent also in screen-stencil nature in view of the above-mentioned actual condition.

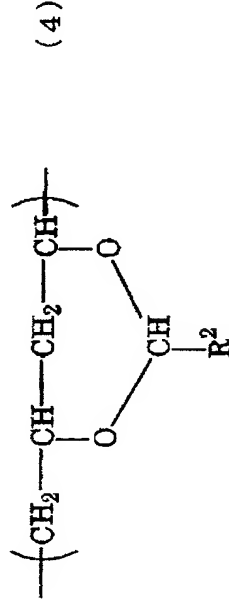
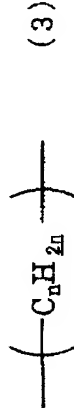
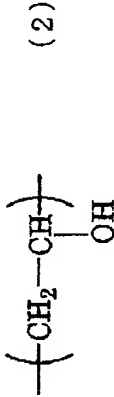
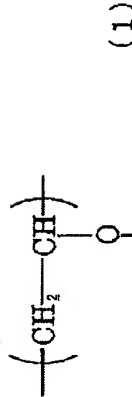
[Means for Solving the Problem]

[0008]

This invention is binder resin for conductive paste containing denaturation polyvinyl-acetal resin which consists of a structural unit expressed with a following general formula (1), (2), (3), and (4).

[0009]

[Formula 1]



[0010] The above-mentioned denaturation polyvinyl-acetal resin consists of an acetal unit expressed with the vinyl ester unit expressed with a general formula (1), the vinyl alcohol unit expressed with a general formula (2), the alpha olefin unit expressed with a general formula (3), and a general formula (4). Such denaturation polyvinyl-acetal resin is extremely excellent in an adhesive property with the ceramic green sheet which uses polyvinyl-acetal resin as binder resin by having composition similar to a polyvinyl acetal. By the ratio of each constitutional unit, selection of R¹ and R², or selection of n, many character, such as viscosity and thixotropy nature, can be adjusted and conductive paste excellent in screen-stencil nature can be obtained.

[0011] In the above-mentioned denaturation polyvinyl-acetal resin, the content of the alpha olefin unit expressed with a general formula (3) is 1 – 20-mol %. The coating nature of the paste obtained as it is less than [1 mol %] is inferior, and the pyrolysis nature of binder resin for conductive paste is inferior, and when it calcinates, residue occurs. If 20-mol % is exceeded, the solvent solubility of denaturation polyvinyl-acetal resin is inferior, it cannot use as binder resin for conductive paste, or

the viscosity stability of binder resin for conductive paste with the passage of time will get worse.

[0012] desirable -- 1-10-mol % -- it is 2-8-mol % more preferably.

A unit which is not limited especially as the above-mentioned alpha olefin unit, for example, originates in ethylene, propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 1-heptene, 1-octene, 4-methyl-1-pentene, etc. is mentioned. Especially, it is preferred that it is an ethylene unit originating in ethylene.

[0013] In the above-mentioned denaturation polyvinyl-acetal resin, when an alpha olefin unit expressed with a general formula (3) continues, a number of an alpha olefin unit of desirable maximums which this continue are 10. If 10 is exceeded, the solvent solubility of denaturation polyvinyl-acetal resin is inferior, and it may be unable to use as binder resin for conductive paste.

[0014] In the above-mentioned denaturation polyvinyl-acetal resin, content of an acetal unit expressed with a general formula (4) is 30 – 78-mol %. Denaturation polyvinyl-acetal resin obtained as it is less than [30 mol %] becomes insoluble to an organic solvent, and becomes paste production with trouble. When 78-mol % is exceeded, the tough nature of denaturation polyvinyl-acetal resin produced by a residual hydroxyl group decreasing is spoiled, and film strength at the time of paste printing may fall. It is 55-78-mol % preferably.

[0015] In the above-mentioned denaturation polyvinyl-acetal resin, as for a rate which has an adjacent acetal group in a trans position, when an acetal unit expressed with a general formula (4) is continuing two or more, it is preferred that it is 30 to 70%. When the solvent solubility of denaturation polyvinyl-acetal resin is inferior in it being less than 30%, it may be unable to use as binder resin for conductive paste and it exceeds 70%, acetal linkages dissociate easily and preservation stability -- change of viscosity becomes large -- may be inferior.

[0016] As for content of a vinyl alcohol unit expressed with a general formula (2), in the above-mentioned denaturation polyvinyl-acetal resin, it is preferred that it is [20 – 30 mol %]. When the solvent solubility of denaturation polyvinyl-acetal resin is inferior in it being less than [20 mol %], it may be unable to use as binder resin for conductive paste and 30-mol % is exceeded, dispersibility, such as inorganic solid content containing a conductive component, may be inferior. It is 20-27-mol % more preferably.

[0017] In the above-mentioned denaturation polyvinyl-acetal resin, when a vinyl alcohol unit expressed with a general formula (2) is continuing two or more, it is preferred that the percentage that an adjacent hydroxyl group is in a trans position is not less than 60%. In being not less than 60%, compared with an interaction between hydroxyl groups of intramolecular, an interaction between hydroxyl groups between molecules becomes large, compatibility with inorganic solid content containing a conductive component improves, and such dispersibility improves. It is not less than 70% more preferably.

[0018] In the above-mentioned denaturation polyvinyl-acetal resin, it is not limited especially as content of a vinyl ester unit expressed with a general formula (1).

[0019] Further the above-mentioned denaturation polyvinyl-acetal resin Acrylic acid, methacrylic acid, (Anhydrous) Phthalic acid, maleic acid (anhydrous), itaconic acid (anhydrous), an acrylonitrile methacrylonitrile, Acrylamide, methacrylamide, trimethyl (3-acrylamide 3-dimethylpropyl)-ammonium chloride, Acrylamide 2-methylpropanesulfonic acid and its sodium salt, Ethyl vinyl ether, butylvinyl ether, N-vinyl pyrrolidone, An ingredient originating in ethylene unsaturated monomers, such as VCM/PVC, vinyl bromide, and vinyl fluoride, a vinylidene chloride, vinylidene fluoride, tetrafluoroethylene, sodium vinylsulfonate, and sodium allylsulfonate, may be contained. By containing an ingredient originating in these ethylenic unsaturated monomers, viscosity stability with the passage of time etc. can be given to the above-mentioned denaturation polyvinyl-acetal resin. However, as for the content, even if it is a case where an ingredient originating in these ethylenic unsaturated monomers is contained, it is preferred that it is less than [2.0 mol %].

[0020]

Although limitation in particular is not carried out as a degree of polymerization of the above-mentioned denaturation polyvinyl-acetal resin, it is preferred that it is 300-2400. When intensity of a coat screen-stenciled and obtained when it was less than 300 is inferior, a crack etc. enter easily and 2400 is exceeded, viscosity of conductive paste becomes high too much, and handling nature may fall.

[0021]

Content of an alpha olefin unit can manufacture such denaturation polyvinyl-acetal resin, when the degree of 1-20-mol % and saponification acetalizes denaturation polyvinyl alcohol which is more than 80 mol %.

The above-mentioned denaturation polyvinyl alcohol can be obtained by saponifying a copolymer which carried out copolymerization of vinyl ester and the alpha olefin. In this case, as vinyl ester to be used, for example, formic acid vinyl, vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl pivalate, etc. are mentioned, and an economical viewpoint to vinyl acetate is especially preferred. In obtaining a denaturation polyvinyl acetal containing an ingredient originating in the above-mentioned ethylenic unsaturated monomer, it carries out copolymerization of the ethylenic unsaturated monomer further. Under existence of thiol compounds, such as thiol acetic acid and mercaptopropionic acid, copolymerization of a vinyl ester system monomer and alpha olefins, such as vinyl acetate, can be carried out, and terminal modification polyvinyl alcohol obtained by saponifying it can also be used.

[0022]

A minimum of the degree of saponification of the above-mentioned denaturation polyvinyl alcohol is 80-mol %. Since solubility to water of denaturation polyvinyl alcohol worsens that it is less than [80 mol %], an acetalization reaction becomes difficult, and if there are few amounts of hydroxyl groups, the acetalization reaction itself will become difficult.

[0023]

When using the above-mentioned denaturation polyvinyl alcohol, it is required for alpha olefin content to use denaturation polyvinyl alcohol of 1-20-mol the range which is %, but, if alpha olefin content is 1-20-mol the range which is % and alpha olefin content of denaturation polyvinyl-acetal resin which could use the above-mentioned denaturation polyvinyl alcohol alone, and was obtained eventually will be 1-20-mol %. Denaturation polyvinyl alcohol and native polyvinyl alcohol may be mixed and used. If the degree of saponification of denaturation polyvinyl alcohol at the time of acetalizing is more than 80 mol % in the degree of saponification, it This denaturation polyvinyl alcohol independence. Or denaturation polyvinyl alcohol beyond saponification degree 80 mol % and denaturation polyvinyl alcohol below saponification degree 80 mol % are mixed, and after adjusting the degree of saponification more than 80 mol % as a whole, it may use.

[0024]

The above-mentioned denaturation polyvinyl-acetal resin can be manufactured by acetalizing the above-mentioned denaturation polyvinyl alcohol. A method of not being limited, using a publicly known method conventionally especially as the method of acetalization, for example, adding various aldehyde in solution of the above-mentioned denaturation polyvinyl alcohol under existence of an acid catalyst of chloride etc., etc. are mentioned.

[0025]

It is not limited especially as aldehyde used for the above-mentioned acetalization, but For example, formaldehyde (paraformaldehyde is included), Acetaldehyde (PARAASETO aldehyde is included), propionaldehyde, Butylaldehyde, amyl aldehyde, hexylaldehyde, heptylaldehyde, 2-ethylhexyl aldehyde, cyclohexylaldehyde, furfural, Glyoxal, glutaraldehyde, benzaldehyde, 2-methylbenzaldehyde, 3-methylbenzaldehyde, 4-methylbenzaldehyde, p-hydroxybenzaldehyde, m-hydroxybenzaldehyde, phenylacetaldehyde, beta-phenylpropionaldehyde, etc. are mentioned. Especially, acetaldehyde or butylaldehyde is preferred in respect of productivity, characteristic stability, etc. Such aldehyde may be used independently and may use two or more sorts together.

[0026]

The degree of acetalization of the above-mentioned acetalization has preferred 30-78-mol% of range at the total degree of acetalization, even when using any of independent aldehyde and mixing aldehyde. Less than [30 mol %], resin serves as water solubility, and the total degree of acetalization becomes insoluble to an organic solvent, and becomes paste production with trouble. When the total degree of acetalization exceeds 78-mol %, a residual hydroxyl group decreases, the tough nature of

denaturation polyvinyl-acetal resin is spoiled, and film strength at the time of paste printing may fall. In this specification, an acetal group of denaturation polyvinyl-acetal resin calculates mol % of the degree of acetalization by adopting a method of counting two acetalized hydroxyl groups from being acetalized and formed from two hydroxyl groups as a calculation method of the degree of acetalization.

[0027]

Binder resin for conductive paste of this invention may be mixed resin with resin which may consist of the above-mentioned denaturation polyvinyl-acetal sole resin, and is used as usual binder resin, such as acrylic resin, cellulose type resin, and polyvinyl-acetal resin. In this case, a desirable minimum of content of the above-mentioned denaturation polyvinyl-acetal resin is 30 % of the weight.

[0028]

As for binder resin for conductive paste of this invention, it is preferred that content of an alkaline metal is 500 ppm or less. When it exceeded 500 ppm and is considered as conductive paste, an electrical property may get worse. It is 200 ppm or less more preferably.

[0029]

Content of an alkaline metal can be measured with an atomic absorption method.

As for binder resin for conductive paste of this invention, it is preferred that content of halogen is 500 ppm or less. When it exceeded 500 ppm and is considered as conductive paste, an electrical property may get worse. It is 200 ppm or less more preferably.

Content of halogen can be measured by the ion chromatography method.

[0030]

Conductive paste containing binder resin for conductive paste of this invention is also one of this inventions.

Conductive paste of this invention contains inorganic solid content, a dispersing agent, and a solvent component containing a conductive component other than the above-mentioned denaturation polyvinyl-acetal resin. Since the dispersibility of inorganic solid content which contains a conductive component by containing a dispersing agent becomes good and pack density in inside of conductive paste becomes high, a volume change at the time of sintering becomes small, and it becomes difficult to produce generating of delamination or a crack.

Particles etc. which will not be limited especially if conductivity sufficient as the above-mentioned inorganic solid content is shown, for example, consist of nickel, palladium, platinum, gold, silver, copper, these alloys, etc. are mentioned. Such inorganic solid content may be used independently and may use two or more sorts together.

[0031]

Although not limited especially as the above-mentioned dispersing agent, fatty acid, fatty amine, alkanol amide, and phosphoric ester are preferred, for example.

It is not limited especially as the above-mentioned fatty acid, but For example, behenic acid, stearic acid, Saturated fatty acid, such as palmitic acid, myristic acid, lauric acid, capric acid, caprylic acid, and coconut fatty acid; unsaturated fatty acid, such as oleic acid, linolic acid, linolenic acid, sorbic acid, beef tallow fatty acid, and castor bean hardening fatty acid, etc. are mentioned. Especially, lauric acid, stearic acid, oleic acid, etc. are preferred.

It is not limited especially as the above-mentioned fatty amine, for example, lauryl amine, Millis Chill Amin, Sept Iles amine, stearylamine, oleylamine, alkyl (coconut) amine, alkyl (hardening beef tallow) amine, alkyl (beef tallow) amine, alkyl (soybean) amine, etc. are mentioned.

It is not limited especially as the above-mentioned alkanol amide, for example, coconut-fatty-acid diethanolamide, beef tallow fatty acid diethanolamide, lauric acid diethanolamide, oleic acid diethanolamide, etc. are mentioned.

It is not limited especially as the above-mentioned phosphoric ester, for example, polyoxyethylene-alkyl-ether phosphoric ester and polyoxyethylene-alkyl-aryl-ether phosphoric ester are mentioned.

[0032]

As the above-mentioned organic solvent, especially if the above-mentioned binder resin can be dissolved, it will not be limited, for example, cellosolve; terpineol acetate, such as carbitol; butyls cellosolve, such as alpha-terpineol and butylcarbitol, etc. are mentioned.

[0033]

Conductive paste of this invention is a range which does not spoil an effect of this invention, and may contain conventionally publicly known additive agents, such as a plasticizer, lubricant, a dispersing agent, and a spray for preventing static electricity.

[0034]

Although not limited especially as loadings of each ingredient in conductive paste of this invention, 1 to 10 % of the weight of binder resin for conductive paste of this invention, 30 to 70 % of the weight of inorganic solid content containing a conductive component, and 0.05 to 5 % of the weight of dispersing agents are contained, and it is preferred that other whole quantity is solvent components. If membrane formation performance of conductive paste which will be obtained if content of the above-mentioned binder resin for conductive paste is less than 1 % of the weight may be inferior and it exceeds 10 % of the weight, a carbon ingredient will remain easily after degreasing / calcination. Since there are few electric conduction ingredients and there are many organic components that content of the above-mentioned inorganic solid content is less than 30 % of the weight, contraction change after calcination is large, and a carbon ingredient remains easily. If it exceeds 70 % of the weight, viscosity of conductive paste becomes high too much, and coating and printing may not be able to be performed.

If content of the above-mentioned dispersing agent is less than 0.05 % of the weight, the dispersibility effect may not be acquired, and when % of the weight is exceeded 5%, dispersibility may get worse on the contrary. A more desirable minimum is 0.1 % of the weight, and a more desirable maximum is 3 % of the weight.

[Effect of the Invention]

[0035]

According to this invention, binder resin for conductive paste and conductive paste which can obtain conductive paste which is excellent in an adhesive property with a ceramic green sheet, does not generate delamination, but is excellent in pyrolysis nature, and is moreover excellent also in screen-stencil nature can be provided.

[Best Mode of Carrying Out the Invention]

[0036]

Although an example is hung up over below and this invention is explained to it in more detail, this invention is not limited only to these examples.

[0037]

(Example 1)

Degree-of-polymerization 1700 and degree% of 88 mol of ethylene content % and saponification of 10 mol of the denaturation polyvinyl alcohol 193g is added to the pure water 2900g, and it stirred for about 2 hours and was made to dissolve at the temperature of 90 °C. This solution was cooled at 28 °C, the chloride 20g of 35 % of the weight of concentration and the n-butylaldehyde 115g were added to this, solution temperature was lowered to 20 °C, this temperature was held, the acetalization reaction was performed, and the resultant was deposited. Then, held 30 min of solution temperature for 5 hours, the reaction was made to complete, and the white powder of denaturation polyvinyl-acetal resin was obtained through neutralization, rinsing, and desiccation with the conventional method. When the obtained denaturation polyvinyl-acetal resin was dissolved in DMSO-d6 (dimethylsulfoxide) and the degree of butyral-izing was measured using ¹³C-NMR (nuclear magnetic resonance spectrum), the degree of butyral-izing was 55-mol %, and the amount of hydroxyl groups was 23-mol %.

[0038]

Denaturation polyvinyl-acetal resin 7 weight and alpha-terpineol 60 weight section which were obtained were added to nickel-particulates (Mitsui Mining & Smelting make, "2020SS") 100 weight section as inorganic solid content, it kneaded with 3 rolls, and conductive paste was obtained.

[0039]

(Example 2)

The denaturation polyvinyl acetal was obtained by the same method as Example 1 except having used degree-of-polymerization 1000 and degree% of 88 mol of ethylene content % and saponification of 10 mol of denaturation polyvinyl alcohol. the degree of butyral-izing of the obtained denaturation polyvinyl acetal is 56-mol % -- the amount of hydroxyl groups -- 22-mol % -- it was.

Conductive paste was produced by the same method as Example 1 except having used the obtained denaturation polyvinyl acetal.

[0040]

(Example 3)

The denaturation polyvinyl acetal was obtained by the same method as Example 1 except having used degree-of-polymerization 800 and degree% of 88 mol of ethylene content % and saponification of 10 mol of denaturation polyvinyl alcohol. The degree of butyral-izing of the obtained denaturation polyvinyl acetal was 51-mol %, and was amount % of 27 mol of hydroxyl groups.

Conductive paste was produced by the same method as Example 1 except having used the mixed resin which mixed the obtained denaturation polyvinyl acetal and commercial polyvinyl butyral resin (Sekisui Chemical Co., Ltd. make and S lek B "BM-S") by the weight ratio 6:4 as binder resin.

[0041]

(Example 4)

Degree-of-polymerization 600 and degree% of 93 mol of ethylene content % and saponification of 5 mol of denaturation polyvinyl alcohol is used. The denaturation polyvinyl acetal was obtained by the same method as Example 1 except having used n-butylaldehyde and an acetaldehyde mixture (it is 2:1 at a weight ratio) as aldehyde made to acetalize. the degree of acetalization of the obtained denaturation polyvinyl acetal is 63-mol % -- the amount of hydroxyl groups -- 25-mol % -- it was. Conductive paste was produced by the same method as Example 1 except having used the obtained denaturation polyvinyl acetal.

[0042]

(Example 5)

Nickel-particulates (Mitsui Mining & Smelting make, "2020SS") 30 weight section is received as inorganic solid content, Oleic acid 0.05 weight section and alpha-terpineol 59.95 weight section were added as denaturation polyvinyl-acetal resin 10 weight obtained in Example 1, and a dispersing agent, it kneaded with 3 rolls, and conductive paste was obtained.

[0043]

(Example 6)

Nickel-particulates (Mitsui Mining & Smelting make, "2020SS") 70 weight section is received as inorganic solid content, Lauryl amine 5 weight section and alpha-terpineol 24 weight section were added as denaturation polyvinyl-acetal resin 1 weight obtained in Example 1, and a dispersing agent, it kneaded with 3 rolls, and conductive paste was obtained.

[0044]

(Example 7)

Nickel-particulates (Mitsui Mining & Smelting make, "2020SS") 50 weight section is received as inorganic solid content, Lauric acid diethanolamide 5 weight section and alpha-terpineol 40 weight section were added as denaturation polyvinyl-acetal resin 5 weight obtained in Example 1, and a dispersing agent, it kneaded with 3 rolls, and conductive paste was obtained.

[0045]

(Example 8)

Nickel-particulates (Mitsui Mining & Smelting make, "2020SS") 50 weight section is received as inorganic solid content, Polyoxyethylene-alkyl-ether phosphoric acid (made in [Nikko Chemicals], NIKKOL TDP-2) 1 weight section and alpha-terpineol 44 weight section were added as denaturation polyvinyl-acetal resin 5 weight obtained in Example 1, and a dispersing agent, it kneaded with 3 rolls, and conductive paste was obtained.

[0046]

(Comparative example 1)

As binder resin, conductive paste was produced by the same method as Example 1 except having used ethyl cellulose (Dow company make, "STD type").

[0047]

(Comparative example 2)

Conductive paste was produced by the same method as Example 1 except having used the polyvinyl butyral resin (Sekisui Chemical make and S lek B "BM-S") which has not carried out ethylene denaturation as binder resin.

[0048]

(Comparative example 3)

As binder resin, conductive paste was produced by the same method as Example 1 except having used the acrylic resin (made in Iom & Haas, "B-66").

[0049]

(Evaluation)

The following methods estimated binder resin and conductive paste which were produced by Examples 1-8 and the comparative examples 1-3.

The result was shown in Table 1.

[0050]

(1) Evaluation of the pyrolysis nature of binder resin

The amount of thermal decomposition residues which heated 10 mg of binder resin from ordinary temperature to 700 **, and generated it by a part for heating-rate/of 10 ** in a nitrogen atmosphere was measured.

[0051]

(2) The pyrolysis nature of a ceramic green sheet layered product, and evaluation of delamination generating

Polyvinyl-butylal-resin (Sekisui Chemical make and S lek B "BM-S", degree of polymerization 800) 10 weight section was added to the partially aromatic solvent of toluene 30 weight section and ethanol 15 weight section, the stirring dissolution was carried out, dibutyl phthalate 3 weight section was further added as a plasticizer, and the stirring dissolution was carried out. Barium titanate ("BT-01 (mean particle diameter of 0.3 micrometer)" by Sakai Chemical Industry) 100 weight section was added to the obtained resin solution as the end of ceramic powder, it mixed with the ball mill for 48 hours, and the ceramics slurry composition was obtained. On the polyester film which carried out releasing treatment, the obtained slurry composition was applied so that the thickness after desiccation might be set to about 5 micrometers, at ordinary temperature, it was made to dry at 120 ** continuously at air-drying, hot air drying equipment, and 80 ** for 2 hours for 3 hours for 1 hour, and the ceramic green sheet was obtained.

[0052]

the ceramic green sheet was cut in the size of a 5-cm angle, 100 screen-stencil ** were accumulated on this, conductive paste for screen-stencil was stuck to it by pressure on the temperature of 70 **, the pressure of 150 kg/cm², and the thermo-compression-bonding conditions for 10 minutes, and the ceramic green sheet layered product was obtained.

Temperature up of the obtained ceramic green sheet layered product was carried out to 450 ** by a part for heating-rate/of 3 **, temperature up was carried out to 1350 ** by a part for heating-rate/of 5 ** after 5-hour maintenance according to a nitrogen atmosphere, it held for 10 hours, and the ceramic sintered body was obtained. It observed visually about the obtained ceramic sintered body, and the following standards estimated the pyrolysis nature of the ceramic green sheet layered product.

O : it is sintered uniformly and anything other than ceramic powder are not accepted.

** : A part of what is black in a sheet punctiform is checked rarely.

x : There are quite many punctiform black things in a sheet, and it is checked.

[0053]

After cooling this sintered compact to ordinary temperature, it divided into the half, the state of the sheet near 50 layer was exactly observed with the electron microscope, the delamination of a ceramic layer and a conductive layer carried out existence observation, and the following standards estimated the adhesive property.

O : with no delamination

x : Those with delamination

[0054]

(3) Evaluation of screen-stencil nature

When 20 line patterns/cm were continuously printed using the polyester version of 300 meshes, the number of times when fault occurred in printing was counted.

[0055]

[Table 1]

	バインダー樹脂の 熱分解残渣量 (%)	セラミックグリーンシート積層体		スクリーン印刷性
		熱分解性	接着性	
実施例1	0.05	○	○	>100
実施例2	0.08	○	○	>100
実施例3	0.10	○	○	>100
実施例4	0.05	○	○	>100
実施例5	0.12	○	○	>100
実施例6	0.03	○	○	>100
実施例7	0.05	○	○	>100
実施例8	0.05	○	○	>100
比較例1	3.40	△	x	>100
比較例2	2.50	x	○	<10
比較例3	0.00	○	x	>100

[Industrial applicability]

[0056]

According to this invention, binder resin for conductive paste and conductive paste which can obtain conductive paste which is excellent in an adhesive property with a ceramic green sheet, does not generate delamination, but is excellent in pyrolysis nature, and is moreover excellent also in screen-stencil nature can be provided.

[Translation done.]

整理番号 04P00909

発送番号 557102

発送日 平成 20 年 9 月 17 日 (September 17, 2008)

拒絶理由通知書

特許出願の番号	<u>特願 2 0 0 4 - 2 3 3 4 6 9</u>		
起案日	平成 2 0 年 9 月 1 0 日		
特許庁審査官	川上 智昭	3 7 6 6	4 J 0 0
特許出願人	積水化学工業株式会社 様		
適用条文	第 3 6 条、第 3 9 条		

この出願は、次の理由によって拒絶をすべきものです。これについて意見がありましたら、この通知書の発送の日から 6 0 日以内に意見書を提出してください。

理 由

〈理由 1〉

この出願は、発明の詳細な説明の記載が下記の点で、特許法第 3 6 条第 4 項第 1 号に規定する要件を満たしていない。

〈理由 2〉

この出願は、特許請求の範囲の記載が下記の点で、特許法第 3 6 条第 6 項第 2 号に規定する要件を満たしていない。

〈理由 3〉

この出願の下記の請求項に係る発明は、同日出願された下記の出願に係る発明と同一と認められ、かつ、下記の出願に係る発明は特許されており協議を行うことができないから、特許法第39条第2項の規定により特許を受けることができない。

記

1. 〈理由1〉について

実施例1-7は、必須成分である分散剤を用いておらず、本願発明でないので、参考例、検討例あるいは比較例等と記載されたい。

2. 〈理由2〉について

一般式(1)中の「-CH-」は、「-CH₂-」の誤記ではないか？

3. 〈理由3〉について

・請求項； 1-6

・引用出願； 1

・備考；

●引用出願1の登録時の請求項に係る発明と、本願発明とを対比すると、溶剤の点で、両者は一応相違する。

しかし、本願明細書記載の従来技術や周知技術文献2（特に【0030】を参照。）にも記載されているように、何れの溶媒であっても周知である。

してみると、何れの出願を先願とみた場合であっても、該周知のものを適用したに過ぎず、また、[1]本願明細書には、本願発明に係るもの（実施例8-11）と、そうでないもの（実施例1-7）とが記載されているが、両者の間に差はないこと、及び、[2]本願発明に係るもの（本願明細書：実施例8-11）と、引用出願1に記載された実施例とを対比するに、両者の間に差はないこと、からみて、何れの出願を先願とみた場合であっても、新たな効果を奏するとも認められない。

よって、両者は実質同一である。

・引用出願；

1. 特願 2004-190354 号 (特許第 4146823 号公報)

・周知技術文献；

2. 特開 2003-281935 号公報

先行技術文献調査結果の記録

・調査した分野 I P C C 0 8 L 2 9 / 0 0 - 3 1 / 0 0 ,
 H 0 1 B 1 / 0 0 ,
 C 0 9 D 5 / 0 0 - 5 / 2 4

・先行技術文献 特開平 0 1 - 3 1 5 9 0 3 号公報
 特開 2 0 0 3 - 1 8 3 3 2 5 号公報
 特開昭 6 2 - 2 7 4 5 0 8 号公報
 特開平 0 4 - 1 2 6 7 7 6 号公報

この先行技術文献調査結果の記録は拒絶理由を構成するものではありません。


この拒絶理由通知の内容に関するお問い合わせ、または面接のご希望がございましたら下記までご連絡下さい。

特許審査第 3 部 高分子審査室 審査官 川上 智昭

TEL. 03 (3501) 1897 (高分子審査室直通)

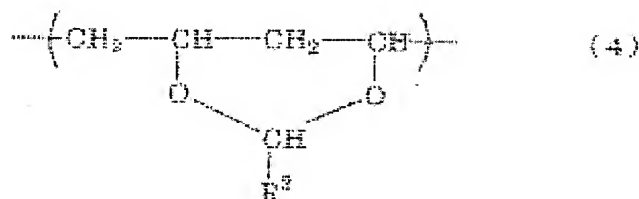
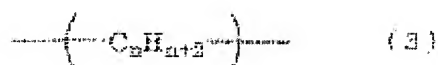
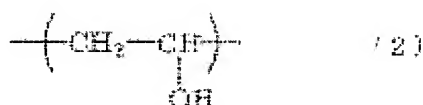
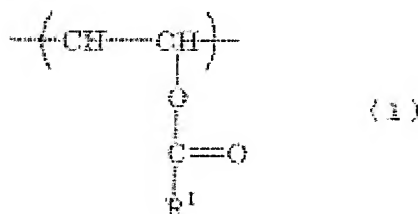
FAX. 03 (3501) 0698

BINDER RESIN FOR CONDUCTIVE PASTE, AND CONDUCTIVE PASTE

Publication number: JP2005298792 (A) (JP Patent Number 4146823 B2) **Also published as:**
Publication date: 2005-10-27  JP4146823 (B2)
Inventor(s): TAKAHASHI HIDEYUKI; II DAIZO; ICHITANI MOTOKUNI;
 OCHITANI YUKIO; SAKASHITA KATSUAKI
Applicant(s): SEKISUI CHEMICAL CO LTD
Classification:
 - international: C08K3/00; C08F216/38; C08K5/00; C08L29/14; H01B1/22;
 H01G4/12; H01G4/30; C08K3/00; C08F216/00; C08K5/00;
 C08L29/00; H01B1/22; H01G4/12; H01G4/30; (IPC1-
 7): H01G4/12; H01G4/30; C08F216/38; C08K3/00; C08K5/00;
 C08L29/14; H01B1/22
 - European:
Application number: JP20040190354 20040628
Priority number(s): JP20030183187 20030626; JP20040079083 20040318;
 JP20040190354 20040628

Abstract of JP 2005298792 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a binder resin for a conductive paste having excellent adhesiveness to a ceramic green sheet, free from the generation of delamination trouble and exhibiting excellent thermal decomposition property and screen printability and provide a conductive paste.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide